

文章编号: 1004-0609(2004)07-1144-05

高强高导 Cu-0.1Ag-0.11Cr 合金的强化机制^①

贾淑果^{1, 2}, 刘平², 田保红², 郑茂盛¹, 周根树¹, 娄花芬³

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049; 2. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471039;
3. 洛阳铜加工厂, 洛阳 471039)

摘要: Cu-Ag-Cr 合金是一种高强度高电导新型材料。采用真空熔炼的方法制备了 Cu-Ag-Cr 合金, 经合适的工艺处理后, 在电导率基本上不降低的前提下, 能显著提高合金的强度和硬度, 抗拉强度达到 529 MPa, 电导率为 92.11% (IACS), 基本满足对铜合金高强高导的性能要求。在同样条件下, 与 Cu-Ag 合金相比, 其强度和硬度的提高主要是由共格析出强化造成, 由于析出相尺寸较大, 以 Orowan 机制强化, 强化效应与采用 Orowan 强化机制计算的结果非常接近。

关键词: Cu-Ag-Cr 合金; 强化机制; 高强度; 高电导

中图分类号: TG 146.1; TG 144; TG 113.2

文献标识码: A

Strengthening mechanism in high-strength and high-conductivity Cu-0.1Ag-0.11Cr alloy

JIA Shu-guo^{1, 2}, LIU Ping², TIAN Bao-hong², ZHENG Mao-sheng¹,
ZHOU Gen-shu¹, LOU Hua-fen³

(1. School of Materials Science and Engineering,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Materials Science and Engineering,
Henan University of Science and Technology, Luoyang 471039, China;

3. Luoyang Copper (Group) Co Ltd, Luoyang 471039, China)

Abstract: Cu-Ag-Cr alloy with high-strength and high conductivity is a new wire material. By means of a vacuum induction melting, Cu-Ag-Cr alloy was produced. After proper heat-treatment processes, the strength and hardness of the alloy were remarkably improved while the conductivity only had a little decrease. Tensile strength is enhanced to about 529 MPa and the conductivity remains 92.11% (IACS) which shows that the alloy can meet the demand of high-strength and high conductivity. Compared with Cu-Ag alloy under the same test conditions, the coherent precipitation hardening is proved to be the major factors that improve the strength and hardness of the alloy. Because of the larger sizes of the precipitated phase, an Orowan strengthening mechanism is operated. The degree of coherent strengthening is almost identical with the calculated one by Orowan strengthening theory.

Key words: Cu-Ag-Cr alloy; strengthening mechanism; high-strength; high conductivity

铜及铜合金由于具有良好的导电、导热、耐蚀、可焊等优良特性, 而被广泛应用于各行各业, 如集成电路引线框架材料^[1-3]、高强磁场的导体材

料^[4]、沿海电厂的热交换材料和耐蚀部件^[5]、电车及电力机车的架空导线^[6-8]等。随着科技的发展, 对铜合金材料的性能提出了更高的要求, 如抗拉强

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AA331110)

收稿日期: 2003-10-10; 修订日期: 2004-01-08

作者简介: 贾淑果(1972-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 刘平, 博士, 教授; 电话: 0379-4818132; E-mail: jiashuguo96@sohu.com

度大于 600 MPa, 电导率在 80% IACS 以上以及高的抗软化性能等。然而, 目前国内外所用的铜合金材料一直都存在着高强和高导之间的矛盾, 如何在保持高的导电性的前提下, 有效地提高其力学性能已经成为铜合金材料研究和发展的中心任务, 因此寻找一种兼顾高强度与高导电性的材料和制备工艺是当前铜合金材料研究和开发的方向。

作者研制的 Cu-Ag-Cr 合金是一种新型的铜合金, 目前在国内外未见相关的文献报道, 该合金是在 Cu-Ag 合金的基础上添加微量的 Cr, 力图在尽量少降低材料的导电性的前提下, 利用 Cr 的析出强化效应达到高强高导相结合的目的。本文中作者结合 Cu-Ag-Cr 合金的性能转变和透射电子显微分析结果, 研究该合金材料的强化机制。

1 实验

实验用 Cu-Ag-Cr 和 Cu-Ag 合金在 ZG-0.01 型 10 kg 真空中频感应熔炼炉中熔炼而成, 原材料采用纯度为 99.9% 的标准阴极铜, 99.5% Cr 和 99.5% Ag, 合金的最终成分(质量分数, %)为: Cu-0.1Ag-0.11Cr 和 Cu-0.1Ag。将浇铸后的 d 80 mm 的铸锭经切冒口、去皮后锻造成 d 23 mm 的棒材。棒材经 870 °C, 1 h 固溶处理及水淬后, 进行时效处理。固溶及时效处理在氮气保护的管式电阻炉中进行, PID 控温, 正常工作时炉温波动为 ± 2 °C。

电阻测量在 ZY9987 型数字式微欧计上进行, 测量长度 ≥ 100 mm, 测量误差 $\leq \pm 0.0002$ Ω 。显微硬度用 HVS-1000 型显微硬度计测量, 载荷为 0.5 N, 数据的测量按照国家标准 GB4342—84 规定进行。拉伸性能测试在 SHIMADZU (岛津) AG-I250kN 型精密万能试验机上进行, 每个试样不少于 3 根, 拉伸试样根据国家标准 GB6397—86 进行制样。透射电镜试样经 JIT-100 型氩离子减薄仪减薄, 减薄液为 25% 硝酸甲醇溶液, 工作温度 -30 °C ~ -40 °C, 透射电镜分析在日产 H-800 型透射电镜上进行, 加速电压为 200 kV。

2 实验结果

Cu-0.1Ag-0.11Cr 合金经过 870 °C 固溶处理后处于过饱和状态, 对其进行时效处理, 过饱和固溶体将会发生分解, 由于时效处理而发生的脱溶沉淀将会引起合金性能的显著变化。图 1 所示是 Cu-Ag-

Cr 合金经 870 °C, 1 h 固溶处理后在不同温度保温 2 h 时, 显微硬度和电导率随时效温度变化的曲线。可以看出: 显微硬度在 480 °C 出现了明显的峰值, 在较低温度时效时, 合金的显微硬度随着温度的升高而逐渐升高, 当温度达到 480 °C 以后, 硬度开始快速下降; 电导率的变化规律在 480 °C 以前同硬度的相似, 在 480 °C 以后电导率变化不大。图 2 所示是该合金经 870 °C, 1 h 固溶处理后在 480 °C 保温不同时间时, 显微硬度和电导率随时效时间变化的曲线。显示出的硬度和电导率的变化规律与图 1 的趋势基本一致, 表明该合金经 480 °C 时效处理 2 h 后, 其显微硬度和电导率达到较好配合, 此时显微硬度为 HV 117, 电导率为 93.99% (IACS), 与固溶态合金相比, 硬度提高了 40%, 电导率提高了 34%。将该状态下合金制成小尺寸线材(拉拔变

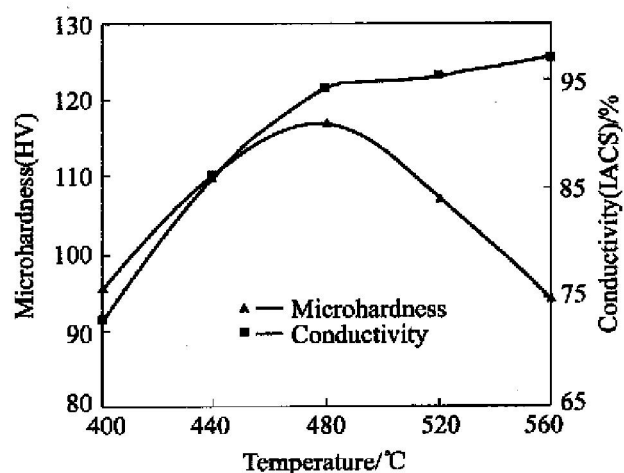


图 1 Cu-0.1Ag-0.11Cr 合金时效温度与性能的关系

Fig. 1 Properties versus aging temperature of Cu-0.1Ag-0.11Cr alloy

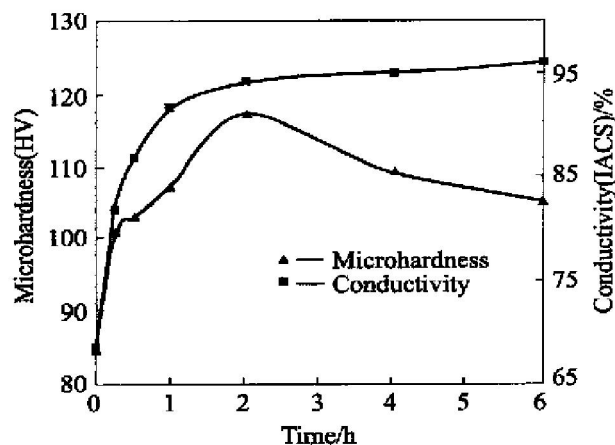


图 2 Cu-0.1Ag-0.11Cr 合金时效时间与性能的关系

Fig. 2 Properties versus aging time of Cu-0.1Ag-0.11Cr alloy

形量为 82.3%) 后, 其抗拉强度达到 529 MPa, 电导率为 92.11% (IACS), 与相同条件下的 Cu-0.1 Ag 接触线相比, 其强度提高了 34%, 而电导率仅降低了 4% (IACS), 结果见表 1。

透射电镜观察发现, 合金在 480 ℃时效处理 2 h 达到硬度峰值状态下, 有细小弥散分布的点状析出物析出, 析出物尺寸大约为 7 nm 左右, 如图 3 所示。从析出物衬度可以确定, 这种析出物多数与基体保持共格关系, 在更高倍数下, 可以观察到析出物与基体共格而产生的十分明显的花瓣状的共格畸变衬度, 如图 3(b) 所示。对峰值状态组织进行电子衍射分析, 没有发现体心立方 Cr 的衍射斑点, 可能是析出相的晶体结构与基体的相同所致。由于所研究的 Cu-Ag-Cr 合金溶质元素含量极少, 其中 Ag 含量仅为 0.1%, 根据 Cu-Ag 相图, 室温下 Ag 在 Cu 中固溶度高于 0.1%; 另外 Cu-Cr 合金^[9-11], Cu-Cr-Zr 合金^[12, 13] 和 Cu-Cr-Zr-Mg 合金^[14, 15] 经时效处理后, 均首先析出与基体保持共格关系的面心立方 Cr 粒子, 在过时效状态下, Cr 相与基体失去共格关系而转变成体心立方 Cr 相。因此在 Cu-0.1Ag-0.11Cr 合金中, 共格析出相应是面心立

方 Cr, 然而发现在过时效(560 ℃, 6 h) 情况下, 仍能观察到细小弥散分布的析出物与基体共格而产生的花瓣状的共格畸变衬度, 见图 4, 可见微量的 Ag 对 Cu-Cr 合金具有抑制其过时效的作用。

3 分析与讨论

Cu-0.1Ag-0.11Cr 合金经 480 ℃, 2 h 时效处理, 再经冷拉拔变形后, 合金的强度能够达到 529 MPa, 电导率为 92.11% (IACS), 可以满足对铜合金高强高导的性能要求。从组织结构和加工工艺上分析, 造成这种强化效应的原因主要有以下 3 个方面: 固溶强化、形变强化以及共格析出强化。与存在形变强化的 Cu-0.1Ag 合金相比, 造成高强度差别的原因主要是固溶强化和共格析出强化。从表 1 中实验数据可见, 经 870 ℃, 1 h 处理的两种合金, 硬度相差不大, 说明固溶强化作用不很明显, 这可以从 Cu 和 Cr 原子半径相差不大, 且合金元素含量很低(0.11% Cr) 得到解释。但由于 Cr 溶入 Cu 基体中使得自由电子在运动过程中发生散射的几率

表 1 Cu-Ag-Cr 和 Cu-Ag 合金性能对比

Table 1 Comparison of properties of Cu-Ag-Cr and Cu-Ag alloy

State	Microhardness(HV)	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Elongation/%	Conductivity/% (IACS)
Cu-Ag-Cr(870 ℃, 1 h)	84.9	—	—	—	70.11
Cu-Ag(870 ℃, 1 h)	82.5	—	—	—	97.61
Cu-Ag-Cr wire	146	529	527	7.0	92.11
Cu-Ag wire	126	395	392	8.5	96.85

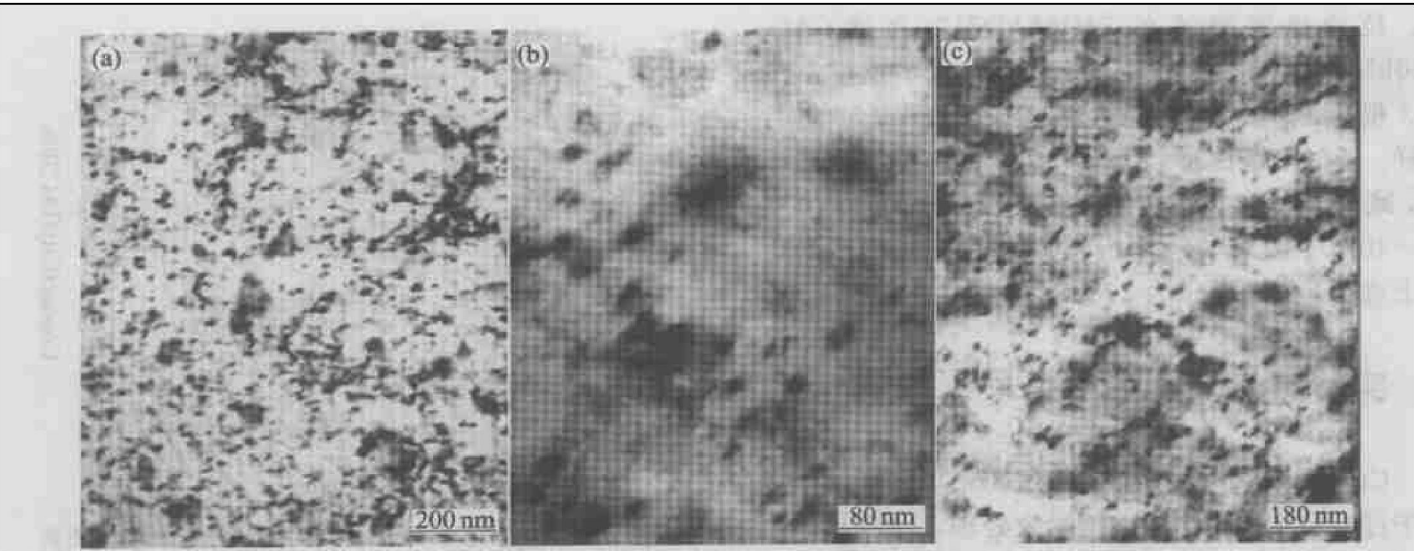


图 3 Cu-Ag-Cr 合金 480 ℃时效 2 h 的析出相形貌

Fig. 3 Precipitation phase in Cu-Ag-Cr alloy aged at 480 ℃ for 2 h

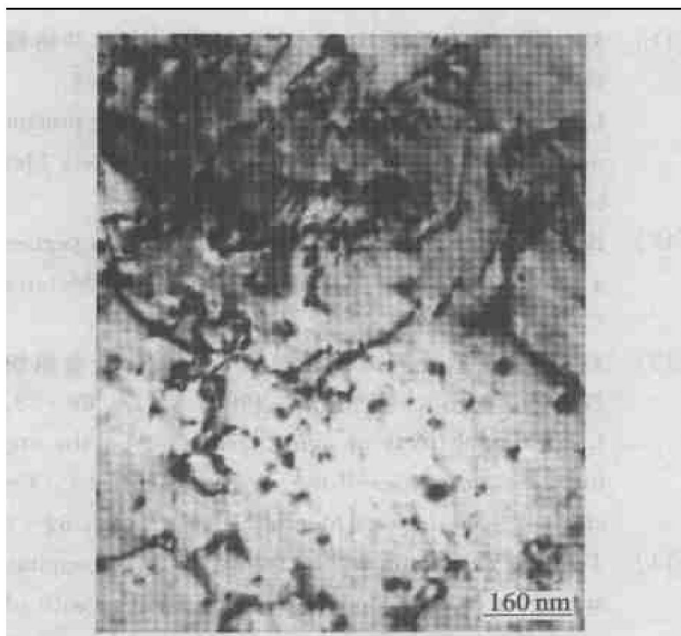


图 4 Cu-0.1Ag-0.11Cr 合金 560 °C 时效 6 h 的析出相形貌

Fig. 4 Precipitation phase in Cu-0.1Ag-0.11Cr alloy aged at 560 °C for 6 h

增加, 从而使电导率明显降低。结合上述分析, 相对于 Cu-0.1Ag 合金, 引起 Cu-0.1Ag-0.11Cr 合金高强度的原因主要是共格析出强化。

经过时效处理后的含 Cr 合金, 析出物一般与基体保持共格关系而使合金得到强化。强化方式主要有两种: 质点切割和质点回环 (Orowan 机制)。在 Cu-0.1Ag-0.11Cr 合金中, 合金元素含量极少, 析出物相对也较少, 析出物粒子之间的距离相对较远, 强化主要受回环机制控制。从图 3 中可看到: 运动的位错线与析出物相遇时, 弓向后方, 在析出物的间隙之间弯曲前进; 从图 3(c) 中可以看到位错线继续向前运动时, 经过析出物后而留下的位错回环, 从而证实了该合金是以质点回环机制而得到强化的。考虑到螺型位错和刃型位错线张力的不同以及位错偶之间的相互作用等, 由 Orowan 机制所引起的临界分切应力增量可用 Orowan-Ashby 公式描述^[16, 17]:

$$\tau_{OA} = 0.84 \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)^{1/2}\lambda} \ln\left(\frac{\pi r}{2r_0}\right) \quad (1)$$

式中 G 为基体的切变模量, b 为基体位错的柏氏矢量大小, ν 为基体的泊松比, λ 是滑移面上粒子间的平均距离, r_0 是位错区的核心半径, 一般取 $r_0 = 2b$ 。

由于析出物的平均半径 r 与滑移面上粒子的平均半径 r_s 之间存在以下关系^[16]:

$$r_s = \pi r / 4 \quad (2)$$

滑移面上粒子间的平均距离 λ 与析出相的体积分

数 φ 和半径 r 之间的关系为:

$$\lambda = (2\pi/3\varphi)^{1/2} r - \pi r / 2 \quad (3)$$

利用 Taylor 因数 M 可以将临界分切应力换算成屈服应力, 那么由 Orowan 机制引起的材料的最大屈服强度增量 $\Delta\sigma_{OA}$ 可以描述为

$$\Delta\sigma_{OA} = M\tau_{OA} \quad (4)$$

对于 Cu-0.1Ag-0.11Cr 合金, 其合金元素含量极少, 考虑 480 °C 时 Cr 在 Cu 中的固溶度, 并根据文献[18], 可以计算出 480 °C 时效 2 h 时析出相的体积分数 $\varphi = 0.0935\%$ 。将相关数值 (对于铜基体: Taylor 因数 $M = 3.06$, $G = 44.1$ GPa, $b = 0.2556$ nm, $\nu = 0.35$; 析出物: $r = 3.5$ nm, $\varphi = 0.0935\%$) 代入式 (4) 中, 可以求得最大屈服强度增量 $\Delta\sigma_{OA} = 95$ MPa, 与 Cu-0.1Ag 合金的屈服强度之和为 487 MPa。考虑固溶强化与两合金形变强化的一些差异, 该值与实验所测 Cu-0.1Ag-0.11Cr 合金的屈服强度值 527 MPa 比较相近。

4 结论

1) 经 480 °C, 2 h 的时效处理, Cu-0.1Ag-0.11Cr 合金的硬度和电导率达到较好配合, 硬度为 Hv 117, 电导率为 93.99% (IACS), 与固溶态合金相比, 硬度提高了 40%, 电导率提高了 34%。

2) Cu-0.1Ag-0.11Cr 合金时效处理后, 析出相与基体保持共格关系, 以 Orowan 机制强化, 估算的强化值与实验结果相近。

3) 与 Cu-0.1Ag 合金相比, Cu-0.1Ag-0.11Cr 合金获得高强度的原因主要是共格析出强化。

4) 新研制的 Cu-0.1Ag-0.11Cr 合金强度达到 529 MPa, 电导率为 92.11% (IACS), 基本满足对铜合金高强高导的性能要求。

REFERENCES

- [1] 赵冬梅, 董企铭, 刘平, 等. 铜合金引线框架材料的发展[J]. 材料导报, 2001, 15(5): 18-20.
ZHAO Dong-mei, DONG Qi-ming, LIU Ping, et al. Development of copper alloy for leadframe[J]. Materials Review, 2001, 15(5): 18-20.
- [2] 赵冬梅, 董企铭, 刘平, 等. 超高强度 Cu-Ni-Si 合金时效过程研究[J]. 材料热处理学报, 2002, 23(2): 20-23.
ZHAO Dong-mei, DONG Qi-ming, LIU Ping, et al. Study on the ageing process of a super high-strength Cu

- NiSi alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2002, 23(2): 20 - 23.
- [3] ZHAO Dong-mei, DONG Qí-ming, LIU Ping, et al. Aging transformation in Cu-3. 2Ni-0. 75Si alloy [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(2): 258 - 261.
- [4] 葛继平. Cu-Ag-Cr 合金的线拉形变过程[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(1): 159 - 163.
- GE Jí-ping. Process of wire-drawing of Cu-Ag-Cr alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(1): 159 - 163.
- [5] 王吉会, 姜晓霞, 李诗卓. 硼对铜合金组织和性能的影响[J]. 材料研究学报, 1997, 11(4): 381 - 385.
- WANG Jí-hui, JIANG Xiao-xia, LI Shí-zhuo. The effect of the boron to the structure and property of copper alloy [J]. Chinese Journal of Materials Research, 1997, 11(4): 381 - 385.
- [6] 黄崇祺. 轮轨高速电气化铁路接触网用接触线的研究[J]. 中国铁道科学, 2001, (1): 1 - 5.
- HUANG Chong-qi. On contact wire line used in catenary of high speed wheel-rail electrified railway [J]. Railway Science in China, 2001(1): 1 - 5.
- [7] Nagasawa H, Kato K. Wear mechanism of copper alloy wire sliding against iron-base strip under electric current [J]. Wear, 1998, 216: 179 - 183.
- [8] HE Dá-hai, Manory R R, Grady N. Wear of railway contact wires against current collector materials [J]. Wear, 1998, 215: 146 - 155.
- [9] Kuznicka S J. Electrical properties of RS Cu-Cr alloy [J]. Materials Science and Technology, 1991, 7: 467 - 469.
- [10] Bata W E, Morris D G, Morris M A. Effect of small alloying additions on behaviour of rapidly solidified Cu-Cr alloy [J]. Materials Science and Technology, 1990, 9(6): 892 - 898.
- [11] 刘 平. 快速凝固 Cu-Cr 合金时效析出的共格强化效应[J]. 金属学报, 1999, 35(6): 562 - 564.
- LIU Ping. Coherent strengthening of aging precipitation in rapidly solidified Cu-Cr alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(6): 562 - 564.
- [12] Batra I S, Dey G K. Microstructure and properties of a Cu-Cr-Zr alloy [J]. Journal of Nuclear Materials, 2001(299): 91 - 100.
- [13] 刘 平. 时效处理对快速凝固 Cu-Cr-Zr 合金组织和性能的影响[J]. 有色金属, 1999, 51(1): 69 - 73.
- LIU Ping. Effects of aging treatment on the structures and properties of the rapidly solidified Cu-Cr-Zr alloy [J]. Nonferrous Metals, 1999, 51(1): 69 - 73.
- [14] Tang N Y, Tuplin M R, Dunlop G L. Precipitation and aging in high-conductivity Cu-Cr alloys with additions of zirconium and magnesium [J]. Materials Science and Technology, 1985, 1(10): 20 - 27.
- [15] 刘 平. 快速凝固 Cu-Cr-Zr-Mg 合金的时效析出与再结晶[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(2): 241 - 246.
- LIU Ping. Aging precipitation and recrystallization of rapidly solidified Cu-Cr-Zr-Mg alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(2): 241 - 246.
- [16] Gerold V. Dislocations in Solids [M]. Vol. 4, North Holland, 1979. 220 - 230.
- [17] Orowan E. Symposium on Internal Stress in Metals and Alloys [C]. Institute of Metals, 1948. 451.
- [18] Correia J B, Davies H A, Sellars C M. Strengthening in rapidly solidified age hardened Cu-Cr and Cu-Cr-Zr alloy [J]. Acta Mater, 1997, 45(1): 177 - 190.

(编辑 杨 兵)

- precursor[J]. *Nature*, 1976, 261: 525 - 528.
- [2] Renlund G M, Prochazka S, Doremus R H. Silicon oxy-carbide glasses(part II): Structure and properties[J]. *J Mater Res*, 1991, 6(12): 2723 - 2734.
- [3] Mucalo M R, Milestone N B, Brown I W M. NMR and X-ray diffraction studies of amorphous and crystallized pyrolysis residues from pre-ceramic polymers[J]. *J Mater Sci*, 1997, 32(9): 2433 - 2444.
- [4] Ma Q S, Chen Z H, Zheng W W, et al. Mechanical properties of C_f/Si-O-C composites prepared by hot pressing assisted pyrolysis of polysiloxane[J]. *Trans Nonferrous Metals Soc China*, 2004, 14(3): 480 - 484.
- [5] Jamet J, Spann J R, Rice R W, et al. Ceramic-fiber composite processing via polymer-filler matrices[J]. *Ceram Eng Sci Proc*, 1984, 5(7-8): 677 - 682.
- [6] 谢征芳, 陈朝辉, 李永清, 等. 活性填料在先驱体裂解制备陶瓷中的应用[J]. *无机材料学报*, 2000, 15(2): 200 - 208.
- XIE Zheng-fang, CHEN Zhao-hui, LI Yong-qing, et al. Application of active filler in preparation of precursor derived ceramics[J]. *J Inorganic Mater*, 2000, 15(2): 200 - 208.
- [7] Greil P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(4): 835 - 848.
- [8] Xie Z F, Chen Z H, Li Y Q, et al. Application of zirconium in preparation of polycarbosilane derived ceramics[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2000, 10(6): 783 - 787.
- [9] Ma Q S, Chen Z H, Zheng W W, et al. Processing and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced Si-O-C composites via precursor pyrolysis[J]. *Mater Sci & Eng A*, 2003, 352A(1-2): 212 - 216.
- [10] 马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 等. 聚硅氧烷/二乙烯基苯的交联与裂解[J]. *国防科技大学学报*, 2001, 23(5): 40 - 44.
- MA Qing-song, CHEN Zhao-hui, ZHENG Wen-wei, et al. Cross-linking and pyrolysis of polysiloxane/di-vinylbenzene[J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 2001, 23(5): 40 - 44.
- [11] 马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 等. 不同交联剂对聚硅氧烷裂解产物的影响[J]. *航空材料学报*, 2002, 22(4): 36 - 39.
- MA Qing-song, CHEN Zhao-hui, ZHENG Wen-wei, et al. Influence of cross-linking reagent on the pyrolysis of polysiloxane as precursor to Si-O-C ceramics[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2002, 22(4): 36 - 39.
- [12] 马青松. 聚硅氧烷先驱体转化制备陶瓷基复合材料研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2003.
- MA Qing-song. Processing and Characterization of Polysiloxane-derived Ceramic Matrix Composites[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2003.
- [13] Fox J R, White D A, Oleoff S M, et al. Pyrolysis of organosilicon gels to silicon carbide[J]. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1986, 73: 395 - 400.
- [14] Greil P, Seibold M. Modeling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication[J]. *J Mater Sci*, 1991, 27(4): 1053 - 1060.
- [15] Suttor D, Kleebe H J, Ziegler G. Formation of mullite from filled siloxanes[J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(10): 2541 - 2548.

(编辑 陈爱华)